

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 043 344 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
11.10.2000 Bulletin 2000/41

(51) Int Cl.7: **C08F 293/00, C08G 81/02,  
A61K 7/06, A61K 7/043,  
A61K 7/02**

(21) Numéro de dépôt: **00400547.6**

(22) Date de dépôt: **29.02.2000**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeur: **Mougin, Nathalie**  
**75011 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Dodin, Catherine**  
**L'OREAL-DPI**  
**6 rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Clichy Cédex (FR)**

(30) Priorité: **06.04.1999 FR 9904254**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(54) **Composition notamment cosmétique comprenant des polymères ayant une structure en étoiles, lesdits polymères et leur utilisation**

(57) La présente demande concerne une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu adéquat au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière.

Ces compositions trouvent une application particu-

lière dans le domaine du maquillage et sont susceptibles d'être appliquées sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses. En particulier, ces compositions peuvent se présenter sous la forme de composition de maquillage sans transfert.

**EP 1 043 344 A1**

## Description

[0001] La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique ou pharmaceutique, comprenant dans un milieu adéquat au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces compositions trouvent une application particulière dans le domaine du maquillage et sont susceptibles d'être appliquées sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses.

[0002] Les compositions à appliquer sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses telles que les rouges à lèvres et les fonds de teint, se présentent généralement sous forme de stick, de pâte souple ou de pâte coulée, et comprennent des corps gras tels que des huiles, des composés pâteux et/ou des cires, et une phase particulière généralement composée de charges et de pigments.

Certaines de ces compositions présentent toutefois l'inconvénient de transférer. On entend par là que la composition est susceptible de se déposer, au moins en partie, sur certains supports avec lesquels elle est mise en contact, tels que, par exemple, un verre, une tasse, un vêtement ou la peau. En se déposant, ladite composition laisse une trace sur ledit support. Il s'en suit donc une persistance médiocre de la composition sur la peau, les semi-muqueuses ou les muqueuses, et la nécessité de renouveler régulièrement son application.

Par ailleurs, l'apparition de traces inacceptables sur certains vêtements et notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

Un autre inconvénient de ces compositions réside dans le problème de migration. On a en effet constaté que certaines compositions avaient tendance à se propager à l'intérieur des ridules et/ou des rides de la peau, dans le cas des fonds de teint; dans les ridules qui entourent les lèvres, dans le cas des rouges à lèvres; dans les plis de la paupière, dans le cas des fards à paupières. On a également constaté, dans le cas notamment des fards à paupières, l'apparition de stries dans le maquillage, générées par les mouvements des paupières. On a encore constaté que les eye-liners pouvaient également couler. Tous ces phénomènes engendrent un effet inesthétique que l'on souhaite bien évidemment éviter.

[0003] Depuis plusieurs années, de nombreux cosméticiens se sont intéressés aux compositions cosmétiques, notamment de rouge à lèvres ou de fond de teint 'sans transfert'. Ainsi, il a été envisagé des compositions liquides de rouge à lèvres 'sans transfert' contenant de 1 à 70% en poids de résine de silicone à motifs répétitifs silicates, de 10 à 98% en poids d'une huile de silicone volatile et des charges pulvérulentes. Toutefois, le film obtenu sur les lèvres après évaporation de l'huile de silicone présente l'inconvénient de devenir inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement).

On connaît également des rouges à lèvres 'sans trans-

fert' contenant une silicone volatile et une résine de silicone liquide comportant une chaîne estérifiée pendant ayant au moins 12 atomes de carbone. Le film de rouge à lèvres présente notamment l'inconvénient de manquer de confort à l'application, en particulier d'être trop sec.

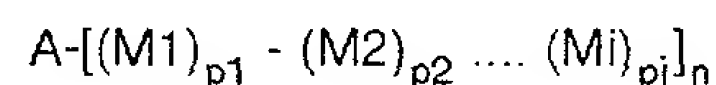
D'autre part, il a été décrit des compositions cosmétiques de maquillage comprenant des polymères filmogènes en solution aqueuse; mais ces compositions sont sensibles à l'eau et ne peuvent donc pas, notamment, être appliquées sur les lèvres. Lorsque les polymères sont solubilisés dans des milieux alcooliques ou hydroalcooliques, on a constaté que la composition obtenue pouvait engendrer des problèmes d'irritation et/ou de déshydratation de la peau, d'où un inconfort certain pour l'utilisatrice.

On connaît également, par exemple par le document EP820764, une composition susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, comprenant, dans un système polymérique, une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène, ledit système polymérique permettant l'obtention d'un film ayant un module de Young inférieur à environ 200 MPa.

[0004] La présente invention a pour but de proposer une composition qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur, et qui soit en particulier confortable à appliquer et à porter, tout en n'étant pas collante au toucher (absence de 'tack'). En effet, on a constaté que généralement les compositions destinées à être appliquées sur la peau, telles que les fonds de teint, les rouges à lèvres ou les compositions de soin, qui comprenaient des polymères filmogènes, ne pouvaient être à la fois confortables à porter et peu collantes au toucher, même après séchage.

Il revient à la demanderesse le mérite d'avoir mis en évidence qu'en utilisant les nouveaux polymères objets de la présente invention, il était possible d'obtenir un compromis cosmétiquement satisfaisant entre ces deux propriétés, tout en conservant aux compositions les qualités cosmétiques adéquates et attendues par la consommatrice.

[0005] Ainsi, un objet de la présente invention est un polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$  représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères  $M_i$  polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation  $p_j$ , chaque branche étant identique ou différente, et étant gref-

- fée de manière covalente sur ledit centre A;
- i étant supérieur ou égal à 2, et p<sub>j</sub> étant supérieur ou égal à 2;

ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères M<sub>i</sub> dont l'homopolymère correspondant présente une T<sub>g</sub> supérieure ou égale à environ 0°C, de préférence supérieure ou égale à 5°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C; ce ou ces monomères M<sub>i</sub> étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 40% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 50 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 60-90% en poids, par rapport au poids total de monomères;

et

ledit polymère comprenant par ailleurs un ou plusieurs monomères M<sub>j</sub> dont l'homopolymère correspondant présente une T<sub>g</sub> inférieure ou égale à environ 0°C, de préférence inférieure ou égale à -10°C, et encore mieux inférieure ou égale à -15°C; ce ou ces monomères M<sub>j</sub> étant présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 60% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 1 et 50% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-40% en poids, par rapport au poids total de monomères.

**[0006]** Un autre objet de l'invention est une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que défini ci-dessus.

**[0007]** Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

**[0008]** Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un polymère tel que ci-dessus, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé.

**[0009]** Les compositions selon l'invention présentent une texture légère et sont très confortables à porter tout au long de la journée.

De plus, ces compositions permettent l'obtention d'un film de très bonne tenue, qui ne transfère pas et ne tache pas un support avec lequel il serait en contact, et qui ne migre pas au cours du temps.

Le film est mou, souple, élastique et flexible sur la peau; il suit les mouvements du support sur lequel il est déposé, sans se craqueler et/ou se décoller. Il adhère notamment parfaitement sur les lèvres du visage.

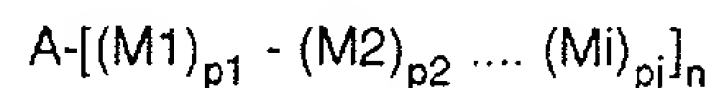
Un autre avantage apporté par la présente invention est qu'il est possible d'obtenir un film sans transfert non collant et confortable.

La composition selon l'invention est facilement applicable et s'étale aisément en particulier sur les lèvres du visage. La composition selon l'invention trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine du maquillage de la peau, des mu-

queuses et/ou des semi-muqueuses de l'être humain.

**[0010]** On entend notamment par muqueuse, la partie interne de la paupière inférieure; parmi les semi-muqueuses, on entend plus particulièrement les lèvres du visage. Ainsi, la composition selon l'invention trouve une application préférée dans le domaine des produits de maquillage des lèvres du visage, notamment en tant que rouge à lèvres. Elle trouve également une autre application avantageuse dans le domaine des fonds de teint ou des fards à joues ou à paupières.

**[0011]** La composition selon l'invention comprend donc un polymère dont la structure en "étoiles" peut être illustrée, de manière générale, par la formule suivante (I):



dans laquelle:

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 4 et 10,
- [(M1)<sub>p1</sub> - (M2)<sub>p2</sub> ... (Mi)<sub>pj</sub>] représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères M<sub>i</sub> polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation p<sub>j</sub>, chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- i étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10;
- p<sub>j</sub> étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 10 et 20 000.

**[0012]** De préférence, les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire supérieure ou égale à 500, pouvant aller jusqu'à 2 000 000.

**[0013]** Dans un mode de réalisation préférée, le polymère utilisé dans le cadre de la présente invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, également appelée polymérisation radicalaire "vivante". Cette technique permet notamment de surmonter les limitations inhérentes à la polymérisation radicalaire classique, c'est-à-dire qu'elle permet notamment de contrôler la longueur des chaînes du polymère formé, et de ce fait d'obtenir des structures blocs.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique, de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer, de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites "dormantes" à l'aide de liaison de faible énergie de dissociation.



En particulier, on peut citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C-ONR (par réaction avec un nitroxy); ceci est notamment illustré par l'article "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans Macromolecules 1997, volume 30, pp. 4238-4242.

**[0014]** On peut également citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). On parle alors de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP. Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité en poids des chaînes.

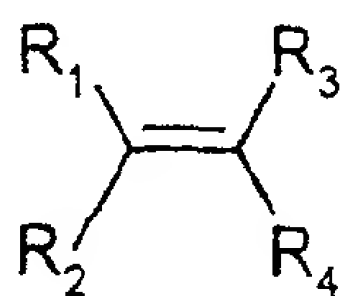
D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation :

- d'un ou plusieurs monomères polymérisables radicalairement, en présence
- d'un initiateur ayant au moins un atome ou un groupe radicalairement transférable,
- d'un composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", et
- d'un ligand, pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison  $\sigma$  audit composé comprenant un métal de transition, ou parmi les composés comprenant un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison  $\pi$  ou  $\sigma$  audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

Ce procédé est en particulier illustré dans la demande WO97/18247, dont l'homme du métier pourra tirer enseignement pour préparer les polymères entrant dans le cadre de la présente invention.

**[0015]** La nature et la quantité des monomères, initiateur(s), composé(s) comprenant le métal de transition et ligand(s) seront choisies par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, en fonction du résultat recherché.

**[0016]** En particulier, les monomères "M" peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
- un atome d'halogène;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;
- un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
- un radical choisi parmi CN,  $C(=Y)R^5$ ,  $C(=Y)NR^6R^7$ ,  $YC(=Y)R^5$ ,  $NC(=Y)R^5$  cyclique,  $SOR^5$ ,  $SO_2R^5$ ,  $OSO_2R^5$ ,  $NR^8SO_2R^5$ ,  $PR^5_2$ ,  $P(=Y)R^5_2$ ,  $YPR^5_2$ ,  $YP(=Y)R^5_2$ ,  $NR^8_2$  qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel  $R^8$ , aryle et hétérocyclyle. avec :
  - Y représente O, S ou  $NR^8$  (de préférence O),
  - $R^5$  représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocyclyloxy;
  - $R^6$  et  $R^7$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que  $R^6$  et  $R^7$  peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
  - $R^8$  représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical -OCOR" dans lequel R" est l'hydrogène

ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;

- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.

**[0017]** Par siloxane, on entend un composé comprenant des motifs  $(-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{O})_n$ , dans lesquels  $\text{R}^a$  et  $\text{R}^b$  peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène; un halogène; un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; un radical hydrocarboné cyclique ayant 1 à 20 atomes de carbone;  $n$  étant supérieur ou égal à 1.

Notamment on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) comprenant 1 à 200, de préférence moins de 100, motifs de répétition.

**[0018]** Par ailleurs,  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^3$  peuvent être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule  $(\text{CH}_2)_n$ , qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

**[0019]** Par 'aryle' ou 'hétérocyclyle' on entend la définition communément comprise par l'homme du métier et qui peut être illustrée par l'art antérieur WO97/18247.

**[0020]** De préférence, on peut choisir les monomères M dans le groupe constitué par :

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;
- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou cycliques en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
- la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les

vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;

- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) (méth)acrylamides ;
- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de dialyldiméthylammonium;
- les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
- les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
- leurs mélanges.

**[0021]** Les monomères particulièrement préférés sont choisis parmi :

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ;
- les esters (méth)acryliques en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  à motifs perfluoroalkyle;
- les esters(méth)acryliques en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  à motifs siloxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) (méth)acrylamides ;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou cycliques en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ;
- la vinylcaprolactame ;
- le styrène éventuellement substitué;
- leurs mélanges.

**[0022]** Dans le cadre de la présente invention, l'initiateur peut être tout composé, notamment moléculaire ou polymérique, ayant au moins deux atomes et/ou grou-

pes radicalairement transférables par polymérisation. Notamment, l'initiateur peut être un oligomère ou un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, par polycondensation, par polymérisation anionique ou cationique, ou par ouverture de cycles.

Lesdits atomes et/ou groupes transférables peuvent être situés aux extrémités de la chaîne polymérique ou le long du squelette.

[0023] En particulier, on peut citer les composés correspondant à l'une des formules suivantes :

- $R^{11}CO-X$
- $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$  dans laquelle x, y et z représentent un entier allant de 0 à 4, t un entier allant de 1 à 4, et  $x+y+z=4-t$ ;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$  (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et  $x+y=12$ ;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$  (cycle à 6 carbones, insaturé) dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 5, y représente un entier allant de 1 à 6, et  $x+y=6$ ;
- $[-(R^{11})(R^{12})(R^{13})C-(RX)]_n$  dans laquelle n est supérieur ou égal à 1; cyclique ou linéaire;
- $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}]_n$  dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=4$  ou 6; cyclique ou linéaire;
- $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}]_n$  dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 12, y représente un entier allant de 1 à 12, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=10$  ou 12; cyclique ou linéaire;
- $R^{11}R^{12}R^{13}Si-X$
- $[-OSi(R^{11})_x(RX)_y]_n$ , cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=2$ ;
- $R^{11}R^{12}N-X$
- $R^{11}N-X_2$
- $(R^{11})_x P(O)_y - X_{3-x}$  dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et  $x+y=5$ ;
- $(R^{11}O)_x P(O)_y - X_{3-x}$  dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et  $x+y=5$ ;
- $[-(R^{11})_t N_z P(O)_x (O-RX)_y]_n$ , cyclique ou linéaire, dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 4, y représente un entier allant de 1 à 5, z représente un entier allant de 0 à 2 et t représente un entier

allant de 0 à 3, et n est supérieur ou égal à 1;

dans lesquelles :

- R,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  et  $R^{13}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 et plus préférentiellement 1-6 atomes de carbone; un radical cycloalkyle ayant 3-8 atomes de carbone; un radical  $-C(=Y)R^5$ ,  $-C(=Y)NR^6R^7$  ou  $-R^8_3Si$  (voir les définitions de  $R^5$  à  $R^8$  ci-dessus);  $-COCl$ ,  $-OH$ ,  $-CN$ , un radical alkényle ou alkynyle ayant 2-20, de préférence 2-6, atomes de carbone; un radical oxiranyle, glycidyle, alkylène ou alkénylène substitué avec un oxiranyle ou un glycidyle; un radical aryle, heterocyclyle, aralkyle, aralkényle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone dans lequel tout ou partie des atomes d'hydrogène sont substitués soit par des atomes d'halogènes tels que fluor, chlore ou brome, soit par un groupe alcoxy ayant 1-4 atomes de carbone ou par un radical aryle, heterocyclyle,  $-C(=Y)R^5$ ,  $-C(=Y)NR^6R^7$ , oxiranyle, glycidyle;
- X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, I, ou un radical  $-OR'$ ,  $-SR$ ,  $-SeR$ ,  $-OC(=O)R'$ ,  $-OP(=O)R'$ ,  $-OP(=O)(OR')_2$ ,  $-OP(=O)OR'$ ,  $-O-NR'_2$ ,  $-S-C(=S)NR'_2$ ,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-SCN$ ,  $-CNS$ ,  $-OCN$ ,  $-CNO$  et  $-N_3$ , dans lequel  $R'$  représente un radical alkyle ayant 1-20 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore; et R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10, atomes de carbone; le groupement  $-NR'_2$  pouvant en outre représenter un groupement cyclique, les deux groupes  $R'$  étant joints de manière à former un hétérocycle à 5, 6 ou 7 membres.
- [0024] De préférence, X représente un atome d'halogène et notamment un atome de chlore ou de brome.
- [0025] De préférence, on choisit l'initiateur parmi les composés de formule
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$  (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et  $x+y=12$ ;
- $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}]_n$  dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=4$  ou 6; cyclique ou linéaire; et
- $[-OSi(R^{11})_x(RX)_y]_n$ , cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=2$ .



[0026] En particulier, on peut citer comme initiateur, les composés suivants :

- l'octa-2-isobutyrylbromide-octatertiobutyl-calix(8) arène,
- l'octa-2-propionylbromide -octatertiobutyl-calix(8) arène, et
- l'hexakis  $\alpha$ -bromométhylbenzène.

[0027] Le composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", peut être choisi parmi ceux qui correspondent à la formule  $M^{n+}X'_n$ , dans laquelle :

- M peut être choisi parmi Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta et Zn,
- $X'$  peut représenter un halogène (brome ou chlore notamment), OH,  $(O)_{1/2}$ , un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone,  $(SO_4)_{1/2}$ ,  $(PO_4)_{1/3}$ ,  $(HPO_4)_{1/2}$ ,  $(H_2PO_4)$ , un radical triflate, hexafluorophosphate, methanesulfonate, arylsulfonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO,  $N_3$  et  $R'CO_2$ , dans lequel R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone, et R' représente H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore;
- n est la charge du métal.

[0028] De préférence, on choisit M représentant le cuivre ou le ruthénium, et  $X'$  représentant le brome ou le chlore.

En particulier, on peut citer le bromure de cuivre.

[0029] Parmi les ligands susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer les composés comprenant au moins un atome d'azote, d'oxygène, de phosphore et/ou de soufre, susceptibles de se coordonner par une liaison  $\sigma$  au composé comprenant un métal de transition.

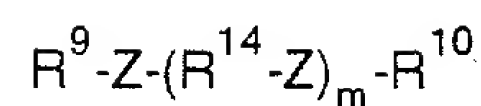
On peut aussi citer les composés comprenant au moins deux atomes de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison  $\pi$  audit composé comprenant un métal de transition.

On peut encore citer les composés comprenant au moins un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison  $\alpha$  audit composé comprenant un métal de transition, mais qui ne forment pas de liaison carbone-carbone avec le monomère lors de la polymérisation, c'est-à-dire qui ne participent pas à des réactions de  $\beta$ -addition avec les monomères.

On peut encore citer les composés susceptibles de se coordonner par une liaison  $\mu$  ou  $\eta$  audit composé comprenant un métal de transition.

[0030] Notamment, on peut citer les composés de

formule :



dans laquelle :

- $R^9$  et  $R^{10}$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical  $-C(=Y)R^5$  ou  $-C(=Y)NR^6R^7$  et/ou  $YC(=Y)R^8$  (voir les définitions de  $R^5$  à  $R^8$  et Y ci-dessus); étant donné que  $R^9$  et  $R^{10}$  peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé;
- $R^{14}$  représente, indépendamment les uns des autres, un groupe divalent choisi parmi les alcanediyles ayant 2-4 atomes de carbone; les alkénylènes ayant 2-4 atomes de carbone; les cycloalcanediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les cycloalkénylènes ayant 3-8 atomes de carbone; les arènediyles et les hétérocyclylènes;
- Z représente O, S,  $NR^{15}$  ou  $PR^{15}$  avec  $R^{15}$  représentant H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical  $-C(=Y)R^5$  ou  $-C(=Y)NR^6R^7$  et/ou  $YC(=Y)R^8$  (voir les définitions de  $R^5$  à  $R^8$  et Y ci-dessus);
- m est compris entre 0 et 6.

[0031] On peut également citer les composés de formule :



dans laquelle :

- $R^{20}$  et  $R^{21}$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; étant donné que  $R^{20}$  et  $R^{21}$  peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé; étant donné que chaque radical peut en outre être substitué avec un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical aryle;
- $R^5$  et Y étant définis ci-dessus.

[0032] On peut encore citer comme ligands, le mo-

noxyde de carbone; les porphyrines et les porphycènes, éventuellement substitués; l'éthylènediamine et le propylènediamine, éventuellement substitués; les multiamines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine; les aminoalcools tels que l'aminopropanol et l'aminoprpanol, éventuellement substitués; les glycols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol, éventuellement substitués; les arènes tels que le benzène, éventuellement substitués; le cyclopentadiène, éventuellement substitué; les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées; l'acétonitrile; la 1,10-phénanthroline; les cryptands et les éthers-couronnes; la spartéine.

**[0033]** Les ligands préférés sont choisis notamment parmi les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées par des radicaux alkyls en C2-C15, en particulier en C6-C12, et notamment le radical nonyle; les multiamines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine.

**[0034]** La polymérisation des monomères, en présence de l'initiateur, du composé comprenant un métal de transition et du ligand qui joue le rôle d'activateur, conduit à l'obtention d'un polymère ayant une structure d'étoiles, qui peut être représentée par la formule (I) donnée ci-dessus, dans laquelle les monomères se sont polymérisés pour donner "n" chaînes polymériques, semblables ou différentes, toutes reliées à un centre multifonctionnel A qui dérive de l'initiateur.

**[0035]** On a constaté que pour atteindre le but poursuivi par la présente invention, c'est-à-dire obtenir une composition qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et qui soit en particulier confortable à appliquer et à porter, tout en n'étant pas collante au toucher (absence de 'tack'), il était nécessaire de choisir un polymère répondant aux critères suivants :

- il doit comprendre un ou plusieurs monomères  $M_i$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  supérieure ou égale à environ  $0^\circ\text{C}$ , de préférence supérieure ou égale à  $5^\circ\text{C}$ , et encore mieux supérieure ou égale à  $10^\circ\text{C}$ ;
- ce ou ces monomères  $M_i$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 40% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 50 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 60-90% en poids, par rapport au poids total de monomères ;

et

- le polymère doit par ailleurs comprendre un ou plusieurs monomères  $M_j$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  inférieure ou égale à environ  $0^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure ou égale à  $-10^\circ\text{C}$ , et encore mieux inférieure ou égale à  $-15^\circ\text{C}$ ,
- ce ou ces monomères  $M_j$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 60% en poids, de préférence en une quantité com-

prise entre 1 et 50% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-40% en poids, par rapport au poids total de monomères.

5 **[0036]** La mesure de  $T_g$  (température de transition vitreuse) est effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

10 **[0037]** Les polymères tels que définis dans la présente invention doivent être filmogènes ou peuvent être rendus filmogènes par addition d'un agent auxiliaire de filmification. Par filmogène, on entend que le polymère, après application sur un support et évaporation du solvant (aqueux ou organique) conduit à un film transparent et non craquelé.

15 Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et peut être notamment choisi parmi les agents plastifiants et/ou parmi les agents de coalescence. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange ;

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther, le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- les esters de glycérol, tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate de glycérol (triacétine);
- 25 - les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le propylène glycol méthyléther, le propylène glycol éthyléther, le propylène glycol butyléther, le dipropylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol butyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol méthyléther;
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébacates,
- 35 - des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone oxyéthylénées.

La quantité d'agent auxiliaire de filmification peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés cosmétiquement acceptables.

50 **[0038]** Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on choisit un polymère, éventuellement en association avec des agents auxiliaires de filmification, permettant l'obtention d'un film ayant au moins l'une des caractéristiques physico-chimiques suivantes :



- un module d'élasticité (module de Young) inférieur à environ 200 MPa, de préférence compris entre 2 et 100 MPa, préférentiellement compris entre 5 et 80 MPa;
- une dureté inférieure à 110, de préférence comprise entre 1 et 70 et encore mieux comprise entre 5 et 55.

Les méthodes de mesure sont décrites avant les exemples.

**[0039]** Les polymères tels que ci-dessus définis peuvent être présents dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique, et/ou une phase grasse, selon l'application envisagée.

Lesdits polymères peuvent être présents dans les compositions selon l'invention en une quantité aisément déterminable par l'homme du métier selon l'application envisagée, et qui peut être comprise entre 1 et 50% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1 et 40% en poids et préférentiellement entre 5 et 35% en poids.

**[0040]** Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques selon l'invention comprennent donc en outre un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, qui peut être choisi par l'homme du métier selon l'application envisagée.

**[0041]** Ce milieu peut comprendre une phase aqueuse et/ou une phase grasse. Il peut également être anhydre.

La phase aqueuse peut comprendre de l'eau et/ou une eau thermale et/ou une eau de source et/ou une eau minérale et/ou une eau florale.

Elle peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables. Parmi ces solvants organiques, on peut citer :

- les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone ;
- les esters d'acide carboxylique inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

**[0042]** La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, des gommes et/ou des cires usuelles, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, et notamment :

- des huiles de silicone, volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques, éventuellement organomodifiées; des silicones phénylées; des résines et des gommes de silicone liquides à température ambiante;

- des huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- des huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène, la lanoline;
- des huiles d'origine végétale telles que les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'avocat, d'amande douce, de ricin, les triglycérides des acides caprylique/caprique; l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de coprah;
- des huiles de synthèse telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines; les alcools gras; les esters d'acides gras;
- des huiles fluorées et perfluorées; des huiles de silicones fluorées;
- des cires choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues, telles que les cires de paraffine, les cires de polyéthylène, les cires de Carnauba, de Candellila; les cires d'abeilles; la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch; les cires de silicone; leurs mélanges.

**[0043]** La composition peut en outre comprendre au moins un colorant hydrosoluble et/ou au moins un pigment, utilisés de manière usuelle dans le domaine de la cosmétique et du maquillage. Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-20% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 1-5%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et nanopigments minéraux, les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium. Parmi les colorants hydrosolubles, on peut citer les colorants usuels du domaine considéré tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

**[0044]** Par ailleurs, la composition selon l'invention peut contenir des adjuvants couramment utilisés dans les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment destinées à une application topique. En particulier, ces compositions peuvent comprendre :

- des actifs cosmétiques et/ou pharmaceutiques tels que les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les émoullients, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, des filtres UV, des céramides; des agents anti-radicaux libres; des agents amincissants; des bactéricides; des antipelliculaires; des complexants; des absorbeurs d'odeur; des actifs de soin tels que des anti-acnéiques; des agents anti-chute des cheveux; des agents antifongiques ou antiseptiques; des anti-transpirant, des anti-bactériens;
- des charges, des nacres, des laques; des épaississants, des gélifiants; des polymères notamment fixants ou conditionneurs; des agents propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants; des plastifiants; des tensioactifs;
- des polymères hydrophiles additionnels, tels que les alcools polyvinyliques et leurs copolymères; les polysaccharides ou les polymères celluloses; les protéines naturelles ou les polypeptides synthétiques;
- des polymères hydrosolubles.

[0045] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0046] Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes et en particulier sous forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; de solutions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton.

[0047] De préférence, elles se présentent sous forme semi-solide, pâteuse ou solide.

[0048] Les compositions selon l'invention trouvent une application dans un grand nombre de traitements cosmétique ou pharmaceutique de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles, des muqueuses, du cuir chevelu.

[0049] Elles trouvent une application toute particulière en tant que produit de maquillage du visage ou du corps, notamment en tant que rouge à lèvres, fond de teint, fard à joues ou fard à paupières, ou encore eye-liner et mascara.

On peut également envisager une application dans le domaine des compositions de soin de la peau du visage ou du corps, ou des cheveux, du cuir chevelu, des muqueuses ou semi-muqueuses; des compositions solaires ou autobronzantes; des compositions dermatologiques ou encore des compositions pharmaceutiques à appliquer sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses.

On peut aussi envisager une application comme composition d'hygiène corporelle par exemple sous forme de stick déodorant; ou comme composition capillaire par exemple comme stick de coiffage.

5 [0050] Plus préférentiellement, elles sont employées comme compositions de maquillage sans transfert, notamment comme composition de rouge à lèvres sans transfert, de préférence sous forme solide telle qu'un stick ou sous forme épaissie ou gélifiée; et/ou comme  
10 composition de fond de teint sans transfert sous forme de solide ou semi-solide, notamment de compact, ou sous forme de fluide éventuellement épaissi.

[0051] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### A/ Mesure de la dureté

[0052] La dureté du film est mesurée selon la norme ASTM D-43-66, ou la norme NF-T 30-016 (octobre 1981), à l'aide d'un pendule de Persoz.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 24 heures, à 30°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns; on mesure alors sa dureté à 30°C et 50% d'humidité relative.

#### B/ Mesure du module de Young (ou module d'élasticité)

30 [0053] Le module de Young (module d'élasticité) est mesuré selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 7 jours à 21°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns.

[0054] Les échantillons mesurés ont une largeur de 5 mm et une épaisseur de 100 microns. La distance entre les mors est de 25 mm. La vitesse de traction est de 1000 mm par minute.

#### Exemple 1 : Préparation de l'initiateur

45 [0055] L'initiateur préparé est le 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-2-propionylbromide-49,50,51,52,53,54,55,56-octatertiobutyl-calix(8)arène (M = 2378 g).

50 [0056] Les réactifs utilisés sont les suivants :

- 4-tertiobutyl-calix(8)arène (M = 1298g) comportant 8 motifs phénols (Aldrich) 15 g
- 2-bromopropionylbromide de formule  $\text{CH}_3\text{-CHBr-COBr}$  59,9 g
- triéthylamine 28 g
- tétrahydrofurane (THF) 120 g

[0057] Dans un ballon muni d'agitation et d'un thermomètre, on ajoute le 4-*t*-butyl-calix(8)arène et le solvant THF; on laisse sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante.

On ajoute ensuite la triéthylamine, ce qui prend environ 15 minutes.

On ajoute alors le 2-bromopropionylbromide préalablement dissous dans le THF, à une température de 5°C environ, ce qui prend 1h30 environ.

On laisse sous agitation durant 12 heures au moins, à 5°C, puis on laisse progressivement remonter la température jusqu'à température ambiante.

On concentre la solution obtenue par évaporation du THF. On précipite dans un mélange eau/glace, puis on extrait à l'éther éthylique et on sèche sur sulfate de magnésium.

On concentre la solution obtenue et on précipite dans un mélange méthanol/glace (90/10) dans un rapport composé/précipitant de 1/5.

On obtient 23 g de composé, se présentant sous forme de poudre, soit un rendement de 85%.

[0058] La caractérisation est effectuée par RMN/ GPC ou HPLC. Le composé obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

#### **Exemple 2 : Préparation d'un polymère-étoile à 8 branches dont chaque branche est un copolymère bloc**

##### **1/ Première étape : préparation d'un polymère-étoile à 8 branches de polyacrylate de *tert*iobutyle**

[0059] Les réactifs employés sont les suivants:

- monomère 1: acrylate de *tert*iobutyle ( $T_g = 50^\circ\text{C}$ ) 100 g
- monomère 2 : méthacrylate de lauryle ( $T_g = -20^\circ\text{C}$ ) 80 g
- initiateur (préparé selon l'exemple 1) (correspondant à  $4 \cdot 10^{-3}$  mole de RBr) 1,19 g
- CuBr (correspondant à  $4 \cdot 10^{-3}$  mol) 0,57 g
- Bipyridine (correspondant à  $8 \cdot 10^{-3}$  mol) 1,25 g

[0060] Les monomères sont préalablement distillés. Dans un réacteur hermétique, flambé et comportant une arrivée d'azote, on mélange les réactifs sauf les monomères, puis on ajoute le monomère 1.

On chauffe, sous azote, à 120°C environ puis on laisse réagir à 120°C pendant 4 heures, en coupant l'arrivée d'azote.

##### **2/ Deuxième étape : formation du deuxième bloc à l'extrémité de chaque branche**

[0061] On ajoute alors le monomère 2, à savoir 80 g de méthacrylate de lauryle. On laisse à nouveau réagir à 120°C, pendant 4 heures.

[0062] Après réaction, on laisse refroidir le mélange

réactionnel; on obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On passe la solution de polymère sur alumine neutre et on précipite la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) dans un rapport polymère/précipitant de 1/5.

[0063] On obtient 165 g de polymère se présentant sous forme de produit visqueux, soit un rendement de 90%.

Ce polymère est un copolymère bloc : calix(polyacrylate de *tert*iobutyle-bloc-polyméthacrylate de lauryle)8.

[0064] La caractérisation est effectuée par GPC : THF équivalent polystyrène linéaire, détection diffusion de lumière : 329 800 g/mol (masse théorique : 346 400 environ); indice de polydispersité : 2.

Le polymère obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

[0065] Module de Young : 6 MPa

[0066] Dureté : 15 s

#### **Exemple 3 : Rouge à lèvres**

[0067] On prépare une solution à 25% dans l'isododécane du polymère préparé selon l'exemple 2.

On prépare ensuite une composition de rouge à lèvres comprenant :

- solution du polymère à 25% dans l'isododécane 5 g
- cires (Carnauba, polyéthylène) 20 g
- huiles (ricin, jojoba, coco hydrogénée) 35 g
- lanolate d'isopropyle 25 g
- charges/ pigments 15 g

[0068] On obtient une composition qui peut être appliquée sur les lèvres, cosmétiquement satisfaisante et qui donne un film sans 'tack'.

#### **Exemple 4 : Fond de teint**

[0069] On prépare une solution à 25% dans l'isododécane du polymère préparé selon l'exemple 2.

On prépare ensuite une composition de fond de teint comprenant :

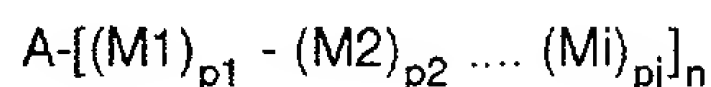
- solution du polymère à 25% dans l'isododécane 82 g
- poudre de Nylon 8 g
- oxyde de titane 8 g
- oxydes de fer 2 g

[0070] On obtient un fond de teint qui peut être appliqué sur le cou et le visage. Le maquillage est naturel et ne présente pas d'inconfort. Il ne transfère pas et est résistant à l'eau.



## Revendications

1. Polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

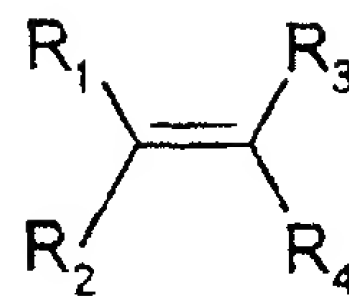
- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$  représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères  $Mi$  polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation  $pj$ , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A;
- i étant supérieur ou égal à 2, et  $pj$  étant supérieur ou égal à 2;

ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères  $Mi$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  supérieure ou égale à environ  $0^\circ\text{C}$ , de préférence supérieure ou égale à  $5^\circ\text{C}$ , et encore mieux supérieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$ ; ce ou ces monomères  $Mi$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 40% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 50 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 60-90% en poids, par rapport au poids total de monomères ;

et

ledit polymère comprenant par ailleurs un ou plusieurs monomères  $Mj$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  inférieure ou égale à environ  $0^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure ou égale à  $-10^\circ\text{C}$ , et encore mieux inférieure ou égale à  $-15^\circ\text{C}$ ; ce ou ces monomères  $Mj$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 60% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 1 et 50% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-40% en poids, par rapport au poids total de monomères.

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire comprise entre 500 et 2 000 000.
3. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
  - un atome d'halogène;
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;
  - un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
  - un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
  - un radical choisi parmi  $CN$ ,  $C(=Y)R^5$ ,  $C(=Y)NR^6R^7$ ,  $YC(=Y)R^5$ ,  $NC(=Y)R^5$  cyclique,  $SOR^5$ ,  $SO_2R^5$ ,  $OSO_2R^5$ ,  $NR^8SO_2R^5$ ,  $PR^5_2$ ,  $P(=Y)R^5_2$ ,  $YPR^5_2$ ,  $YP(=Y)R^5_2$ ,  $NR^8_2$  qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel  $R^8$ , aryle et hétérocyclyle.
- avec :

- Y représente O, S ou  $NR^8$  (de préférence O),
- $R^5$  représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical  $OM'$  avec  $M' =$  métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocyclyloxy;
- $R^6$  et  $R^7$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que  $R^6$  et  $R^7$  peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
- $R^8$  représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou in-

saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;

- un radical -OCOR" dans lequel R" est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; 5
- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone. 10
- les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> pouvant être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone. 15

4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis parmi :

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ; 30
- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther; 40
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ; 45
- la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones; 50
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> telles que le tertiobutylacrylamide; 55

de; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides ;

- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;
- les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
- les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
- leurs mélanges.

5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis parmi :

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;
- les esters (méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> à motifs perfluoroalkyle;
- les esters(méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> à motifs siloxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> telles que le tertiobutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides ;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- la vinylcaprolactame ;
- le styrène éventuellement substitué;
- leurs mélanges.

6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, permettant l'obtention d'un film ayant au moins l'une des caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- un module d'élasticité (module de Young) infé-

- rieur à environ 200 MPa, de préférence compris entre 2 et 100 MPa, préférentiellement compris entre 5 et 80 MPa;
- une dureté inférieure à 110, de préférence comprise entre 1 et 70 et encore mieux comprise entre 5 et 55.
7. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 6. 10
  8. Composition selon la revendication 7, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique ou pharmaceutique, comprenant un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable. 15
  9. Composition selon l'une des revendications 7 à 8, comprenant par ailleurs un agent auxiliaire de filmification, tel qu'un agent plastifiant et/ou un agent de coalescence. 20
  10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, dans laquelle le polymère est présent en une quantité comprise entre 1 et 50% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1 et 40% en poids et préférentiellement entre 5 et 35% en poids. 25
  11. Composition selon l'une des revendications 7 à 10, dans laquelle le polymère est présent dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique, hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique, et/ou grasse. 30
  12. Composition selon l'une des revendications 7 à 11, se présentant sous forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; de solutions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton. 35 40
  13. Composition selon l'une des revendications 7 à 12, se présentant sous la forme d'un produit de maquillage du visage ou du corps, tel que rouge à lèvres, fond de teint, fard à joues, fard à paupières, eye-liner ou mascara; d'une composition de soin de la peau du visage ou du corps, ou des cheveux, du cuir chevelu, des muqueuses ou semi-muqueuses; d'une composition solaire ou autobronzante; d'une composition dermatologique; d'une composition pharmaceutique à appliquer sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses; d'une composition d'hygiène corporelle; d'une composition capillaire. 45 50 55
  14. Composition selon l'une des revendications 7 à 13, se présentant sous la forme d'une composition de maquillage sans transfert, notamment comme composition de rouge à lèvres sans transfert et/ou comme composition de fond de teint sans transfert.
  15. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition cosmétique selon l'une des revendications 7 à 14. 5
  16. Utilisation d'au moins un polymère selon l'une des revendications 1 à 6, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé. 10





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 00 40 0547

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS.			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	WO 86 00626 A (DU PONT) 30 janvier 1986 (1986-01-30)	1-5	C08F293/00 C08G81/02
Y	* exemples 8,10,11 *	13,15	A61K7/06 A61K7/043
Y	US 3 907 984 A (CALVERT ANTHONY J ET AL) 23 septembre 1975 (1975-09-23) * colonne 1, ligne 64 - colonne 3, ligne 9 *	13,15	A61K7/02
X	US 5 804 664 A (JACOB SUNNY ET AL) 8 septembre 1998 (1998-09-08) * colonne 6, ligne 45 - colonne 7, ligne 19; revendications 1,6 *	1-5	
X	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * colonne 2, ligne 12-14 * * colonne 2, ligne 56-58 *	1-5	
X	DE 43 28 004 A (BASF AG) 23 février 1995 (1995-02-23) * colonne 2, ligne 5-16; revendication 1 *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C08F C08G A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 4 août 2000	Examineur Meulemans, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0547

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-08-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8600626 A	30-01-1986	AT 48005 T	15-12-1989
		AU 583045 B	20-04-1989
		AU 4547585 A	10-02-1986
		BR 8506816 A	25-11-1986
		CA 1253271 A	25-04-1989
		DE 3574260 D	21-12-1989
		DK 98486 A	04-03-1986
		EP 0188539 A	30-07-1986
		ES 544853 D	16-11-1986
		ES 8700865 A	01-02-1987
		HK 24390 A	06-04-1990
		JP 6067969 B	31-08-1994
		JP 61502610 T	13-11-1986
		KR 9102473 B	23-04-1991
		NO 860802 A	04-03-1986
		US 4659782 A	21-04-1987
		US 4659783 A	21-04-1987
		ZA 8505083 A	25-03-1987
		US 4695607 A	22-09-1987
		US 4794144 A	27-12-1988
		US 4810756 A	07-03-1989
US 3907984 A	23-09-1975	GB 1425228 A	18-02-1976
		CA 1044599 A	19-12-1978
		DE 2406794 A	29-08-1974
		FR 2216988 A	06-09-1974
		ZA 7400797 A	24-12-1974
US 5804664 A	08-09-1998	AU 3974897 A	25-02-1998
		DE 19781927 T	08-07-1999
		WO 9805691 A	12-02-1998
DE 19602540 A	31-07-1997	AU 1593997 A	20-08-1997
		CN 1209817 A	03-03-1999
		DE 59700372 D	30-09-1999
		WO 9727233 A	31-07-1997
		EP 0876414 A	11-11-1998
		ES 2135977 T	01-11-1999
		JP 2000504043 T	04-04-2000
DE 4328004 A	23-02-1995	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82